



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61291606 A**(43) Date of publication of application: **22.12.86**

(51) Int. Cl

C08F212/14
C08F 2/38
C08F220/02

(21) Application number: **60132926**(22) Date of filing: **20.06.85**(71) Applicant: **COSMO CO LTD**

(72) Inventor: **FUJIWARA HIROSHI**
MATSUMOTO OSAMU
KONISHI SUSUMU
SEKIYA MASAOKI
FUJII KINYA

(54) **PRODUCTION OF COPOLYMER FROM**
P-VINYLPHENOL AND ACRYLIC MONOMER

(57) Abstract:

PURPOSE: To readily obtain in high reproducibility the titled copolymer of desired molecular weight, by copolymerization, using a radical initiator, between p-vinylphenol and acrylic monomer in the presence of both water and a phenol free from unsaturated side chain.

CONSTITUTION: The objective copolymer can be

obtained by copolymerization at $\cong 70^{\circ}\text{C}$, using a radical initiator such as benzoyl peroxide or 1-butyl hydroperoxide, between p-vinylphenol and an acrylic monomer (e.g., acrylic acid, acrylonitrile) in the presence of (A) pref. 1W5,000 wt% of a phenol free from unsaturated side chain (e.g., phenol, cresol) and (B) pref. 1W1,000wt% of water, both based on the total amount of the above two components.

USE: Microphotoresists, PS plates for printing, coatings, molding compounds, etc.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 F 212/14
2/38
220/02

識別記号

庁内整理 号

7602-4J
7102-4J
8319-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-132926

⑰ 出 願 昭60(1985)6月20日

⑱ 発 明 者	藤 原	寛	大宮市中釘294-22
⑱ 発 明 者	松 本	理	大宮市深作4398-1
⑱ 発 明 者	小 西	進	大宮市小深作619-5
⑱ 発 明 者	関 谷	正 明	草加市花栗町732
⑱ 発 明 者	藤 井	勲 也	市川市中国分2-3-11
⑲ 出 願 人	丸善石油化学株式会社		東京都中央区八丁堀2丁目25番10号
⑳ 代 理 人	弁理士 加藤 孝		

明 細 書

1. 発明の名称

p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーをラジカル開始剤の存在下に共重合させるに際し、反応系内に不飽和側鎖を有しないフェノール類および水を存在させ、反応温度を70℃以上とすることを特徴とするp-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合体の製造方法。
- (2) 不飽和側鎖を有しないフェノール類の存在量が、p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの合計量に対し1～5000重量%である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 水の存在量が、p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの合計量に対して1～1000重量%である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーをラジカル開始剤を用いて共重合させるに際し、不飽和側鎖を有しないフェノール類と水を共存させるp-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合体の製造方法に関する。

p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合体は、フェノール性水酸基を持つたフェノール系重合体としての種々の反応性や高い耐熱性を有するとともに、骨格中のアクリル系分子ユニットに由来する可塑性、密着性、親水性、反応性等p-ビニルフェノール単独重合体にはない特性をも有する高分子材料として注目されており、今後ますます多方面への応用が期待されている有用物質である。そして、その各種の用途においては、分子量が数千から数万の

範囲のものが一般に望まれている。

(従来技術)

従来、*p*-ビニルフェノール(PVP)とアクリル系モノマーの共重合体の合成方法に関して、干の報告ないし提案がなされている。例えば、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(Journal of Polymer Science) A-1、第7巻、1969年、第2175頁には、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤とし、反応温度を約60℃とし、テトラヒドロフランを溶媒とするPVP-メタアクリル酸メチル共重合体の合成法が、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(Journal of Polymer Science)、ポリマー・ケイストリー・エディション(Polymer Chemistry Edition)、第13巻、1975年、第1783頁には、AIBNを開始剤とし、反応温度を68~77℃とするPVP-メタクリル酸トリフロロエチルなどのメタクリル酸フロロアルキル共重合体およびPVP-アクリル酸ペンタデカフ

ロオクチル共重合体の合成法が、繊維高分子材料研究所報告、第128号、1961年、第66頁には、AIBNを開始剤とし、反応温度を約70℃とし、テトラヒドロフランを溶媒とするPVP-アクリロニトリル共重合体の合成法が、特開昭58-52319号公報には、AIBNを開始剤とし、反応温度を約80℃とし、メチルエタノールを溶媒とするPVP-アクリロニトリル-メタクリル酸メチル三元共重合体およびPVP-メタクリロニトリル-アクリル酸メチル三元共重合体の合成法がそれぞれ記載されている。

これら従来方法では原料*p*-ビニルフェノールとしては高純度のものが用いられているが、一般に*p*-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合反応は、反応速度が速く、その制御が困難であるので、暴走状態を生じ易く、生成する共重合体の分子量の調節は困難である。そして、通常、得られる共重合体の分子量は数万を超えるものであつて、用途の多い数千から

数万の範囲の分子量を有する共重合体を再現性よく得ることは困難である。従来、共重合反応を制御するために溶媒を用いる方法が提案されているが、従来提案されている方法では、まだ充分目的を達することはできず、数千から数万の範囲の分子量を有する共重合体を再現性よく製造することは困難である。なお、*p*-ビニルフェノールは、極めて不安定で、その単離には複雑な操作を必要とするので、非常に高価な化合物である。これらの事情等からして、*p*-ビニルフェノール-アクリル系モノマー共重合体の製造は未だ工業化されていない。

(解決しようとする問題点)

本発明の目的は、従来方法の問題点が解決されて、例えば用途の多い数千から数万の範囲の内の所望の分子量を有する*p*-ビニルフェノール-アクリル系モノマー共重合体を再現性よく、工業的規模にて容易に製造し得る、*p*-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合方法を提供することにある。

本発明は、本発明者らが鋭意検討した結果、*p*-ビニルフェノールとアクリル系モノマーを、ラジカル開始剤の存在下に共重合させるに際し、反応系内にフェノール、クレゾール、エチルフェノール等の不飽和側鎖を有しないフェノール類および水を存在させて共重合反応を行なえば、共重合反応が暴走することなく適当に抑制され、例えば数千から数万の範囲の内の所望の分子量を有する共重合体が再現性よく、容易に得られること、および反応系内に不飽和側鎖を有しないフェノール類を存在させた場合、50~60℃程度の反応温度では共重合反応はほとんど進行しないが、反応温度を70℃以上、好ましくは80℃以上とすると急速に共重合反応が順調に進行しはじめるということを見出し、これらの知見に基づき完成されたものである。

(問題を解決するための手段)

したがって、本発明の要旨は、*p*-ビニルフェノールとアクリル系モノマーをラジカル開始剤の存在下に共重合させるに際し、反応系内に

不飽和側鎖を有しないフェノール類および水を存在下させ、反応温度を70℃以上とすることを特徴とするp-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合体の製造方法に存する。

本発明に従ったときに所望の分子量を有する共重合体が再現性よく容易に得られることの理由は定かでないが、反応系内に存在させた不飽和側鎖を有しないフェノール類によつて、p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合反応の望ましくない暴走が抑制され、また反応系内に存在させた水によつてp-ビニルフェノールの熱重合による単独重合が抑制されるためと考えられる。すなわち、p-ビニルフェノールはアクリル系モノマーとは異なつてラジカル開始剤あるいはカチオン開始剤の非存在下でも重合、すなわち熱重合し、熱重合反応はラジカル禁止剤等によって抑制されないことが知られている。そして不飽和側鎖を有しないフェノール類の存在下でp-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合反応が好適に進行する70℃

以上、特に80℃以上といった高温では、p-ビニルフェノールの熱重合による単独重合も一般には生起されるが、本発明方法では水がかかるp-ビニルフェノールの単独重合を抑制しているものと考えられる。また、水の存在は、反応熱を水の蒸発によつて除去することができ、反応温度の制御を容易にするという副次的効果もある。

本発明の実施に当り、一方のモノマーであるp-ビニルフェノールとしては、種々の方法で製造されたものを用いることができる。例えば、フェノールからアセトキシフェニルメチルカルビノール₉を経る方法、ヒドロキシ桂皮酸の脱炭酸による方法、ビスフェノールエタンの分解による方法、p-エチルフェノールの脱水素による方法等によつて製造されたp-ビニルフェノールを用いることができる。また、これらのp-ビニルフェノールの製造方法によつては、その反応生成物中に、未反応原料、用いた反応希釈剤あるいは副生物として不飽和側鎖を有し

ないフェノール類および/または水が混在するが、かかる混在するフェノール類および水は、特に必要のない限りp-ビニルフェノールと分離するまでもなく本発明における共重合反応調節のためのフェノール類および水として利用することができる。したがつて、本発明方法は、p-ビニルフェノールの製造方法如何によつてはその製造の際に得られる粗p-ビニルフェノールを精製することなく共重合原料として使用できるという経済的利点もある。

本発明で共重合させる他方のモノマーであるアクリル系モノマーとしては、アクリル酸およびメタクリル酸、それらのエステル、アミドならびにアクリロエトリル、メタクリロエトリルなどがある。これらのエステルおよびアミドの例をあげれば、アクリル酸のメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、1-ブチル、2-エチルヘキシル、ステアリル、テトラヒドロフリル、シクロヘキシル、ベンジル、2-ヒドロキシエチル、2-

ヒドロキシプロピル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル、エトキシジエチレングリコール、フェノキシジエチレングリコール、ジシクロペンタエチル、ジシクロペンタエチルオキシエチル、1-メトキシシクロドデカジエチル、2,6-ジブromo-4-tert-ブチルフェニル、トリフルオロエチル、テトラフルオロプロピル、オクタフルオロペンチル、ヘプタデカフルオロデシル等のエステル；メタクリル酸のメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、1-ブチル、2-エチルヘキシル、n-オクタデシル、テトラヒドロフリル、シクロヘキシル、ベンジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、メトキシポリエチレングリコール、3-クロル-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、3-トリメトキシ

シリルプロピル、2-ジフェニルフォスホキシエチル、3-クロル-2-アシドフォスホキシプロピル、トリフルオロエチル、テトラフルオロプロピル、オクタフルオロペンチル、ヘプタデカフルオロデシルのエステル；シアクリル酸-1,4-ブタンジオール、トリアクリル酸ペンタエリスリトール、トリスアクリロキシエチルホスフエート等の多官能アクリル酸エステル；ジメタクリル酸エチレングリコール、トリスメタクロイルオキシエチレニソシアセレート等の多官能のメタクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミドなどがあげられる。これらのアクリル系モノマーは、一種用いてp-ビニルフェノールとアクリル系モノマー一種の二元共重合体としてもよいし、二種以上用いてp-ビニルフェノールとアクリル系モノマー二種以上の多元共重合体とすることも可能である。

反応に用いるp-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの仕込み比は、特に制限されるも

しくは10~1000重量%の範囲である。

また、水の使用量は、p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの合計量に対して一般に1~1000重量%の範囲であり、好ましくは10~500重量%の範囲である。

本発明で用いるラジカル開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、1-ブチルヒドロパーオキシド、ジベンゾイルジスルフィド、アゾビスイソブチロニトリル、p-トルエンスルフィン酸、過硫酸アンモニウム等があげられる。特にアゾビスイソブチロニトリルが好ましく用いられる。ラジカル開始剤の使用量は、反応混合物全体（p-ビニルフェノール、アクリル系モノマー、不飽和側鎖を有しないフェノール類および水の合計量）に対して0.1~10重量%の範囲が適当であり、0.5~5重量%の範囲が好ましい。ラジカル開始剤の反応系への添加は、反応開始前に一度に全量添加してもよいし、反応開始前に一部を添加し、反応の進行に伴って残部を間歇的あるいは連続的に

のではなく、目的とする共重合体の所望の組成比（p-ビニルフェノール・ユニットとアクリル系モノマー・ユニットの比）およびp-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの共重合反応比に基づいて適宜選択され得る。この仕込み比は、一般的には1:9ないし9:1の範囲から選択されるが、共重合体の種類と用途によつては、極く少量のコモノマー・ユニットの存在によつて単独重合体とは大きく特性が異なることがあり、必ずしも上記一般的範囲に制約される必要はない。

反応制御のため反応系に存在させる不飽和側鎖を有しないフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール等があげられる。これらのフェノール類は一種用いてもよいし、二種以上用いてもよい。そして、フェノール類の使用量は、p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの合計量に対して一般に1~5000重量%の範囲であり、好ま

しくは10~1000重量%の範囲である。

本発明の実施に当り、必要に応じてさらに溶媒を用いることもできる。その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等があげられる。溶媒の使用量は、特に限定する要はないが、一般にp-ビニルフェノール、アクリル系モノマーおよび不飽和側鎖を有しないフェノール類の合計量に対して0.1~10重量倍量の範囲が適当である。

本発明の実施に際し、反応温度は70℃以上とし、好ましくは80℃以上とする。70℃以下の反応温度では、所期の目的が達せられるように共重合反応が進行しない。反応温度の上限は特に制限する必要はないが、一般に150℃まで、好ましくは120℃までが適当である。共重合反応は、通常常圧下で行なわれるが、加圧下あるいは減圧下に行なうこともできる。ま

た。重合操作は固分式でも溶液式でも行ない得る。反応時間は、一般に10分〜5時間の範囲、好ましくは30分〜3時間の範囲で所期の目的を達し得る。

反応終了後、反応混合物から、溶剤沈澱法、薄層蒸発法等任意の方法により、未反応モノマー、不飽和側鎖を有しないフェノール類、水、溶媒が用いられたときはその溶媒等を除去して目的とする共重合体を得ることができる。

本発明方法で得られる共重合体は、通常重量平均分子量2,000〜5,000の線状構造を有するものである。そして、本発明方法で得られる共重合体は、用いたアクリル系モノマーの種類に応じて可塑性、密着性、親水性、親油性、撥水性、防蝕性、接着性、帯電防止性、熱硬化性、紫外線硬化性、架橋性、難燃性等の諸性質を有すると共に、用いたp-ビニルフェノールに由来する特性をも有している。また、この共重合体の用途としては、マイクロフォトレジスト、印刷用PS版、プリント配線基板用エツテ

シドレジスト、ソルダーレジスト、積層板、成形材料、塗料、接着剤、インキ、金属表面処理剤、腐蝕剤、帯電防止剤、繊維処理剤等がある。(実施例)

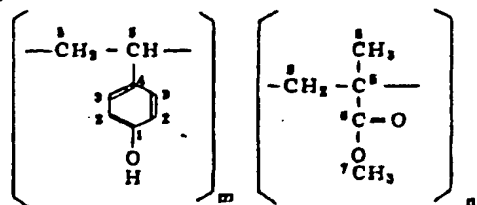
以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によつて制限されるものではない。

実施例1

p-ビニルフェノール14.3g、メタクリル酸メチル12.5g、p-エチルフェノール57.2g、フェノール2.7g、p-クレゾール12.6g、水13.2gおよびアゾビスイソブチロニトリル1.0g(p-ビニルフェノール：アクリル系モノマー(モル比)=49：51、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合(対モノマー合計(p-ビニルフェノールとアクリル系モノマーの合計量の重、以下同じ))=271重量%、水の割合(対モノマー合計)=49重量%)を冷却管を備えた三角フラスコに入れ、110℃油浴中で3時間加熱した。反応生成物を冷却

したのち、攪拌しながら500mlのトルエンに注ぎ、生成した沈澱を100mlのアセトンに溶かし、再び500mlのトルエンに注いだ。生成した沈澱を100℃にて減圧乾燥し24.1g(収率=90重量%)の重合体を得た。

この重合体は、グルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)により重量平均分子量は11,000と測定された。重合体の赤外吸収スペクトルは3100〜3700 cm^{-1} にOHの吸収、1620および1610 cm^{-1} に芳香族C=Cの吸収、810 cm^{-1} にp-置換ベンゼン環CHの吸収、1700〜1720 cm^{-1} にC=Oの吸収が見られた。重合体の ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置のCの吸収を有していた。



1:155-157ppm, 2:113-117ppm, 3:128-132ppm, 4:135-139ppm, 5:35-50ppm, 6:175-178ppm, 7:49-52ppm, 8:18-24ppm

以上の結果から重合体はp-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルの共重合体であると確認された。また、 ^{13}C -NMRスペクトルの吸収強度比からm/n=56：44(モル比)と計算された。

実施例2

p-エチルフェノールを水蒸気とともに高温で脱水素酸塩に接触させて得られた生成物(p-ビニルフェノール19.2重量%、p-エチルフェノール65.8重量%、フェノール1.0重量%、p-クレゾール1.5重量%および水12.5重量%)200kg、メタクリル酸メチル30kgおよびアゾビスイソブチロニトリル2kgからなる反応原料(p-ビニルフェノール：アクリル系モノマー(モル比)=52：48、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合(対モノマー

合計) = 200 重量%、水の割合(対モノマー合計) = 37 重量%)を95℃の浴で加熱した400 l の反応缶に2時間連続供給したのち、1時間加熱を続けた。この間撹拌を行なった。この操作の全期間を通じて、反応缶中の混合物は100℃以下に保たれ、また反応の暴走現象は認められなかった。

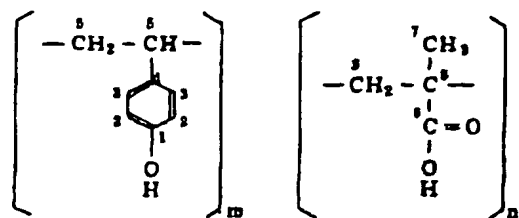
反応終了後、反応生成物を薄膜蒸発器にて260℃、30mmHgの条件で処理し、共重合体6.5kg(収率=95%)を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は10,500であつた。

実施例3

p-ビニルフェノール115g、メタクリル酸91g、p-エチルフェノール457g、フェノール17g、p-クレゾール54g、水107gおよびアゾビスイソブチロニトリル14g(p-ビニルフェノール：アクリル系モノマー(モル比) = 51:49、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合(対モノマー合計) = 25.5 重量%、水の割合(対モノマー合計)

= 52 重量%)を、撹拌機と冷却管を備えた三角フラスコに入れ、110℃の油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。得られた反応生成物を冷却したのち10 l のベンゼンに注ぎ、生成した沈澱を500 ml のメタノールに溶かし、再び10 l のベンゼンに注いだ。生成した沈澱を再度500 ml のメタノールに溶かしたのち、10 l の水に注いだ。かくして得られた沈澱を60℃にて減圧乾燥して17.6g(収率=85%)の重合体を得られた。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は13,500であつた。この重合体の赤外線吸収スペクトルには、3100-3700 cm^{-1} にOHの吸収、1700-1720 cm^{-1} にC=Oの吸収、1520および1610 cm^{-1} に芳香族C=Cの吸収、830 cm^{-1} にp-置換ベンゼン環CHの吸収が見られた。重合体の ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置のCの吸収を有していた。



1:155-157 ppm, 2:113-117 ppm,
3:127-132 ppm, 4:135-139 ppm,
5:35-50 ppm, 6:178-182 ppm,
7:18-24 ppm

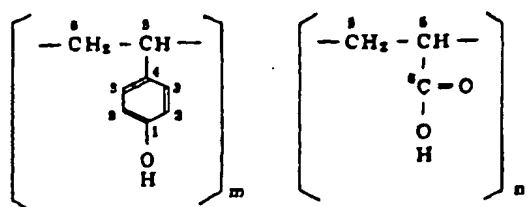
以上の結果から重合体はp-ビニルフェノールとメタクリル酸の共重合体であると確認された。また、 ^{13}C -NMRスペクトルの吸収強度比からm/n = 50:50(モル比)と計算された。

実施例4

p-ビニルフェノール7.7g、アクリル酸4.2g、p-エチルフェノール30.3g、フェノール1.2g、p-クレゾール3.6g、水7.2gおよびアゾビスイソブチロニトリル1.0g(p-

ビニルフェノール：アクリル系モノマー(モル比) = 52:48、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合(対モノマー合計) = 29.5 重量%、水の割合(対モノマー合計) = 61 重量%)を、撹拌機と冷却管を備えた三角フラスコに入れ、110℃の油浴中で撹拌しながら3時間加熱した。得られた反応生成物を1 l のベンゼンに注ぎ、生成した沈澱を100 ml のメタノールに溶かしたのち、1 l の水に注いだ。生成した沈澱を50℃で減圧乾燥して9.3g(収率=78%)の重合体を得られた。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は14,000であつた。この重合体の赤外線吸収スペクトルには、3000-3700 cm^{-1} にOHの吸収、1700-1720 cm^{-1} にC=Oの吸収、1520および1610 cm^{-1} に芳香族C=Cの吸収、830 cm^{-1} にp-置換ベンゼン環CHの吸収が見られた。重合体の ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置のCの吸収を有していた。

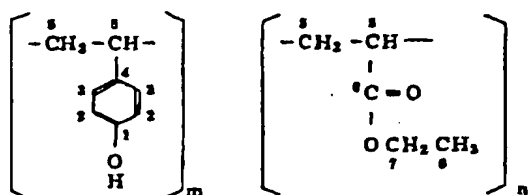


1:155-158 ppm, 2:114-117 ppm,
3:128-132 ppm, 4:135-139 ppm,
5:36-50 ppm, 6:177-182 ppm

以上の結果から重合体はp-ビニルフェノールとアクリル酸の共重合体であると推定された。また、 ^{13}C -NMRスペクトルの吸収強度比から $m/n = 66:34$ (モル比) と計算された。

実施例5

p-ビニルフェノール 15.4 g、アクリル酸エチル 1.6 g、p-エチルフェノール 6.12 g、フェノール 2.2 g、p-クレゾール 7.2 g、水 14.2 g およびアゾビスイソブチロニトリル 1.0 g (p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー (モル比) = 62:48、不飽和側鎖を



1:156-159 ppm, 2:115-117 ppm,
3:128-131 ppm, 4:134-140 ppm,
5:34-50 ppm, 6:175-177 ppm,
7:50-51 ppm, 8:24-25 ppm

吸収強度比から $m/n = 64:36$ (モル比) と計算された。

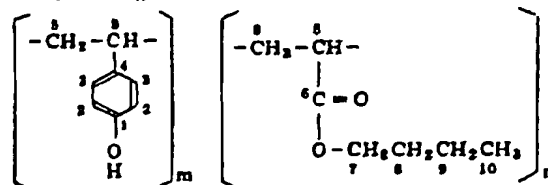
実施例6

p-ビニルフェノール 15.4 g、アクリル酸-n-ブチル 14.8 g、p-エチルフェノール 6.12 g、フェノール 2.2 g、p-クレゾール 7.2 g、水 14.2 g およびアゾビスイソブチロニトリル 1.0 g (p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー (モル比) = 50:50、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノ

マー合計) = 261重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 53重量%) を、三角フラスコに入れ、110℃で油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。得られた反応生成物を1 lのベンゼンに注ぎ、生成した沈澱を100 mlのアセトンに溶かしたのち、1 lのベンゼンに注いだ。生成した沈澱を60℃で減圧乾燥して17.6 g (収率 = 65%) の重合体を得られた。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は9,400であつた。この重合体の赤外吸収スペクトルには、3100-3700 cm^{-1} KOHの吸収、1700-1730 cm^{-1} C=Oの吸収、1520および1620 cm^{-1} 芳香族C=Cの吸収、830 cm^{-1} Kp-置換ベンゼン環CHの吸収が見られた。重合体の ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置のCの吸収を有していた。

マー合計) = 234重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 47重量%) を三角フラスコに入れ、110℃油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を1 lのベンゼンに注ぎ、生成した沈澱を100 mlのアセトンに溶かしたのち、1 lのベンゼンに注いだ。得られた沈澱を60℃で減圧乾燥して16.0 g (収率 = 53%) の重合体を得られた。この重合体のGPCによる重量平均分子量は11,200であつた。この重合体の赤外吸収スペクトルには、3100-3700 cm^{-1} KOHの吸収、1700-1730 cm^{-1} C=Oの吸収、1520および1620 cm^{-1} 芳香族C=Cの吸収、820 cm^{-1} Kp-置換ベンゼン環CHの吸収が見られた。重合体の ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置のCの吸収を有していた。

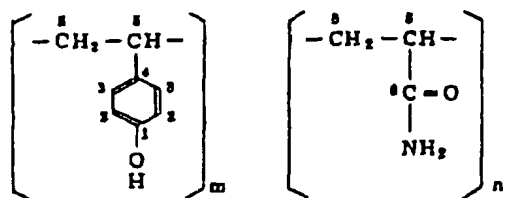


1:155-158 ppm, 2:115-118 ppm,
3:128-131 ppm, 4:134-140 ppm,
5:35-50 ppm, 6:175-177 ppm,
7:63-65 ppm, 8:31 ppm 近辺
9:19-20 ppm, 10:13-14 ppm

吸収強度比から $m/n = 6.4:3.6$ (モル比) と計算された。

実施例 7

p-ビニルフェノール 15.4 g、アクリルアミド 8.2 g、p-エチルフェノール 6.12 g、フェノール 2.2 g、p-クレゾール 7.2 g、水 14.2 g、およびアゾビスイソブチロニトリル 1.0 g (p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー (モル比) = 8.3:4.7、不飽和価を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 30.1 重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 6.0 重量%) を、三角フラスコに入れ、110℃で油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を1 ml のベンゼンに注ぎ、生成した沈澱を200 ml のジメチルホルムアミドに溶かした



1:155-158 ppm, 2:115-118 ppm,
3:129-132 ppm, 4:134-139 ppm,
5:37-50 ppm, 6:180-184 ppm

吸収強度比から $m/n = 5.6:4.4$ (モル比) と計算された。

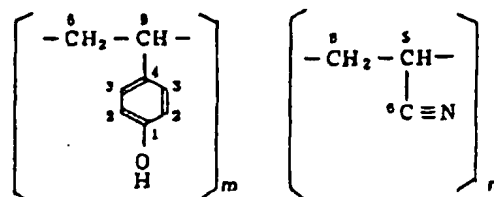
実施例 8

p-ビニルフェノール 7.2 g、アクリロニトリル 3.2 g、p-エチルフェノール 3.11 g、フェノール 1.0 g、p-クレゾール 3.2 g、水 7.5 g およびアゾビスイソブチロニトリル 1.0 g (p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー (モル比) = 5.0:5.0、不飽和価を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 33.9 重量%、水の割合 (対モノマー合計) =

のち、1 ml のベンゼンに注いだ。得られた沈澱を80℃で減圧乾燥し、14.4 g (収率 = 61%) の重合体を得られた。この重合体はアセトン、水に不溶で、水-メタノール混合溶媒に可溶であった。p-ビニルフェノールのホモポリマーはアセトンに可溶であり、一方アクリルアミドのホモポリマーは水に可溶である。したがって溶解性から、この重合体はp-ビニルフェノールおよびアクリルアミド各ホモポリマーの混合物ではなく、共重合体と認められた。重合体の赤外吸収スペクトルには、3000 - 3700 cm^{-1} に OH の吸収、1660 cm^{-1} にアミド $\text{C}=\text{O}$ の吸収、1520 および 1610 cm^{-1} に芳香族 $\text{C}=\text{C}$ の吸収、830 cm^{-1} に p-置換ベンゼン環 CH の吸収が見られた。重合体の ^{13}C -NMR スペクトルは次式で示す位置の C の吸収を有していた。

7.2 重量%) を、三角フラスコに入れ、110℃で油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を1 ml のトルエンに注ぎ、生成した沈澱を100 ml のアセトンに溶かしたのち、1 ml のトルエンに注いだ。得られた沈澱を60℃で減圧乾燥し、9.5 g (収率 = 91%) の重合体を得られた。

この重合体の GPC による重量平均分子量は 12,500 であった。この重合体の赤外吸収スペクトルには、3100 - 3700 cm^{-1} に OH の吸収、2240 cm^{-1} に $\text{C}\equiv\text{N}$ の吸収、1520 および 1610 cm^{-1} に芳香族 $\text{C}=\text{C}$ の吸収、830 cm^{-1} に p-置換ベンゼン環 CH の吸収を有していた。重合体の ^{13}C -NMR スペクトルは次式で示す位置の C の吸収を有していた。



1:156-159 ppm, 2:114-117 ppm,
3:128-132 ppm, 4:132-137 ppm,
5:36-50 ppm, 6:121-124 ppm
吸収強度比から $m/n = 56:44$ (モル比)
と計算された。

実施例9

p-ビニルフェノール150g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル160g、p-エチルフェノール416g、フェノール7g、p-クレゾール22g、水105g、およびアジビスイソブチロニトリル14g (p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー (モル比) = 50:50、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 14.4重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 3.4重量%) を、攪拌機と冷却管を備えたフラスコに入れ、90℃で加熱中で2時間加熱撹拌した。反応生成物を10%のトルエンに注ぎ、生成した沈澱を1%のアセトンに溶かしたのち、10%のトルエンに注いだ。得られた沈澱を60℃で減圧乾燥し、

9:20-21 ppm

吸収強度比から $m/n = 57:43$ (モル比)
と計算された。

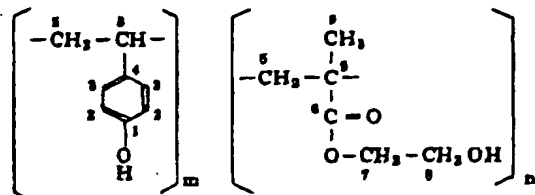
実施例10

p-ビニルフェノール15.5g、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル15.0g、p-エチルフェノール85.6g、フェノール2.0g、p-クレゾール3.5g、水11.4gおよびアジビスイソブチロニトリル2.0g (p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー (モル比) = 50:50、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 24.0重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 3.7重量%) を、三角フラスコに入れ、100℃で加熱中で2時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を700mlトルエンに注ぎ、生成した沈澱を100mlのアセトンに溶かしたのち、700mlのトルエンに注いだ。得られた沈澱を60℃で減圧乾燥し、27.0g (収率89%) の重合体を得られた。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は

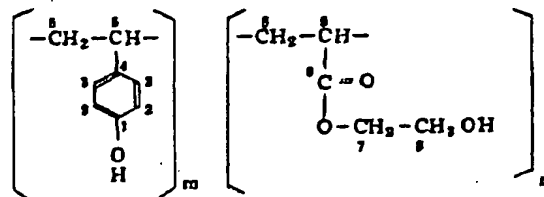
270g (収率87%) の重合体を得られた。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は1,1000であつた。この重合体の赤外吸収スペクトルには、3000-3700 cm^{-1} にOHの吸収、1710-1730 cm^{-1} にC=Oの吸収、1520および1620 cm^{-1} に芳香族C=Cの吸収、1080 cm^{-1} に第1アルコールC-Oの吸収、830 cm^{-1} にp-置換ベンゼン環CHの吸収を有していた。重合体の ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置のCの吸収を有していた。



1:155-157 ppm, 2:114-117 ppm,
3:128-132 ppm, 4:134-139 ppm,
5:37-53 ppm, 6:176-178 ppm,
7:66-68 ppm, 8:60-61 ppm,

10,700であつた。この重合体の赤外吸収スペクトルには、3000-3700 cm^{-1} にOHの吸収、1710-1730 cm^{-1} にC=Oの吸収、1520および1620 cm^{-1} に芳香族C=Cの吸収、1080 cm^{-1} に第1アルコールC-Oの吸収、830 cm^{-1} にp-置換ベンゼン環CHの吸収が見られた。重合体の ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置のCの吸収を有していた。



1:155-158 ppm, 2:114-117 ppm,
3:128-132 ppm, 4:135-138 ppm,
5:38-50 ppm, 6:176-178 ppm,
7:65-67 ppm, 8:59-61 ppm

吸収強度比から $m/n = 56:44$ (モル比)
と計算された。

実施例 11

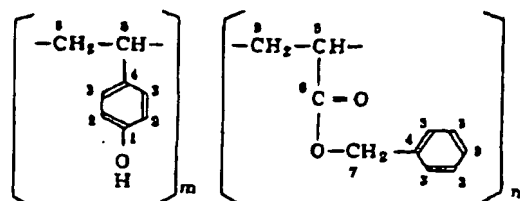
p-ビニルフェノール 5.8 g、メタクリル酸ベンジル 10.2 g、p-エチルフェノール 30.4 g、フェノール 1.4 g、p-クレゾール 6.1 g、水 6.3 g およびアゾビスイソブチロニトリル 1.0 g (p-ビニルフェノール：アクリル系モノマー (モル比) = 45 : 55、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 23.7 重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 3.9 重量%) を、三角フラスコに入れ、110℃で油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を1gのトルエンに注ぎ、生成した沈殿を100mlのアセトンに溶かしたのち、1gのトルエンに注いだ。得られた沈殿を80℃で減圧乾燥し、11.0 g (収率 = 69%) の重合体を得られた。

重合体のGPCによる重量平均分子量は11,000であつた。重合体の赤外吸収スペクトルには、3100-3700 cm^{-1} に OH の吸収、1700-1730 cm^{-1} に C=O の吸収、

ビニル 3.0 g、p-エチルフェノール 30.4 g、p-クレゾール 6.1 g、水 6.3 g およびアゾビスイソブチロニトリル 1.0 g (p-ビニルフェノール：アクリル系モノマー (モル比) = 82 : 38、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 41.5 重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 7.2 重量%) を、三角フラスコに入れ、110℃で油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を1gのトルエンに注ぎ、生成した沈殿を100mlのアセトンに溶かしたのち、1gのトルエンに注いだ。得られた沈殿を80℃で減圧乾燥し、6.1 g (収率 = 69%) の重合体を得られた。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は7,400であつた。この重合体の赤外吸収スペクトルには、3100-3700 cm^{-1} に OH の吸収、1720-1740 cm^{-1} に C=O の吸収、1650 cm^{-1} に -CH=CH₂ の吸収、1520 および 1610 cm^{-1} に芳香族 C=C の吸収、830 cm^{-1} に p-置換ベンゼン環 CH の吸収が見られ

1520 および 1620 cm^{-1} に芳香族 C=C の吸収、820 cm^{-1} に p-置換ベンゼン環 CH の吸収、690 および 730 cm^{-1} にモノ置換ベンゼン環 CH の吸収が見られた。重合体の¹³C-NMR スペクトルは次式で示す位置の C の吸収を示していた。



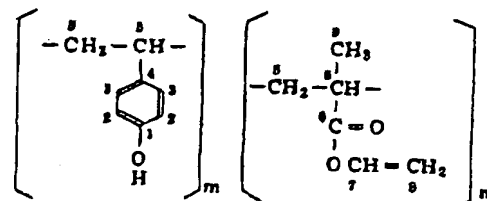
1 : 155-157 ppm, 2 : 114-116 ppm,
3 : 128-131 ppm, 4 : 135-139 ppm,
5 : 35-55 ppm, 6 : 175-177 ppm,
7 : 75-77 ppm

吸収強度比から m/n = 47 : 53 (モル比) と計算された。

実施例 12

p-ビニルフェノール 5.8 g、メタクリル酸

た。重合体の¹³C-NMR スペクトルは次式で示す位置の C の吸収を示していた。



1 : 155-157 ppm, 2 : 115-117 ppm,
3 : 128-131 ppm, 4 : 135-137 ppm,
5 : 38-52 ppm, 6 : 172-175 ppm,
7 : 141-143 ppm, 8 : 96-98 ppm,
9 : 19-22 ppm

なお得られた生成物が上記の式で表わされる共重合体であつて、p-ビニルフェノールと
-CH₂-CH-
|
O CO-CH=CH₂ との共重合体でないことは、もし¹⁰Cが存在するならば、¹³C-NMR スペクトルにその吸収 (約 136 ppm) が認められるはずであるが、そのような吸収が確認さ

れないことから明らかである。

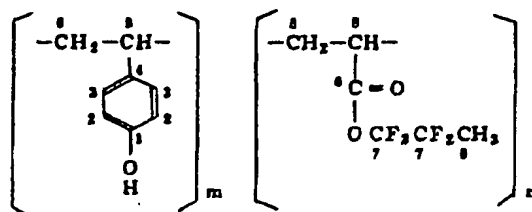
吸収強度比から $m/n = 5.7 : 4.3$ (モル比) と計算された。

実施例 13

p-ビニルフェノール 5.8 g、アクリル酸-2,2,3,3-テトラフルオロプロピル 9.6 g、フェノール 1.4 g、p-クレゾール 6.1 g、水 6.3 g およびアゾビスイソブチロニトリル 1.0 g (p-ビニルフェノール：アクリル系モノマー (モル比) = 4.5 : 5.4、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 4.9 重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 4.1 重量%) を、三角フラスコに入れ、110℃で油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を1ℓのヘキサンに注ぎ、生成した沈澱を100 ml のアセトンに溶かしたのち、1ℓのヘキサンに注いだ。得られた沈澱を60℃で減圧乾燥し、8.4 g (収率 = 55%) の重合体を得た。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は

7,400であつた。また、ウィック・ボールド法で測定したフッ素の含有量は12.9重量%であつた。重合体の赤外吸収スペクトルには、 $3100 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ に OH の吸収、 1750 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ の吸収、 1520 および 1610 cm^{-1} に芳香族 $\text{C}=\text{C}$ の吸収、 1100 cm^{-1} に $\text{C}-\text{F}$ の吸収、 830 cm^{-1} に p-置換ベンゼン環 CH の吸収が見られた。重合体の ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置の C の吸収を示していた。



1:155-157 ppm, 2:114-117 ppm,
3:128-132 ppm, 4:134-138 ppm,
5:35-52 ppm, 6:174-176 ppm,
7:100-125 ppm, 8:48-52 ppm

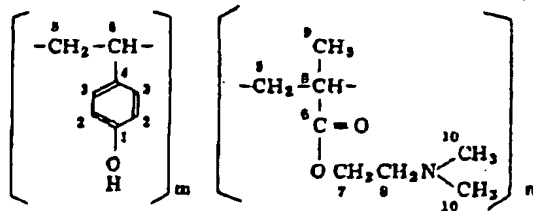
吸収強度比から $m/n = 7.3 : 2.7$ (モル比) と計算された。

実施例 14

p-ビニルフェノール 5.8 g、メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル 9.1 g、p-エチルフェノール 3.04 g、フェノール 1.4 g、p-クレゾール 6.1 g、水 6.3 g およびアゾビスイソブチロニトリル 1.0 g (p-ビニルフェノール：アクリル系モノマー (モル比) = 4.5 : 5.5、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 25.4 重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 4.2 重量%) を、三角フラスコに入れ、110℃で油浴中で2時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を1ℓのn-ヘキサンに注ぎ、生成した沈澱を1ℓのn-ヘキサンで2回洗浄したのち、100 ml のアセトンに溶かし、1ℓのトルエンに注いだ。得られた沈澱を60℃で減圧乾燥し、8.0 g (収率 = 54%) の重合体を得た。

この重合体は希塩酸に可溶であつた。このこ

とは生成物中にp-ビニルフェノールのホモポリマーは含まれていないことを示している。化学発光法で測定したフッ素の含有量は4.1重量%であつた。重合体の赤外吸収スペクトルには、 $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ に OH の吸収、 1730 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ の吸収、 1520 および 1620 cm^{-1} に芳香族 $\text{C}=\text{C}$ の吸収、 830 cm^{-1} に p-置換ベンゼン環 CH の吸収が見られた。重合体の ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置の C の吸収を示していた。



1:155-158 ppm, 2:114-116 ppm,
3:127-131 ppm, 4:135-139 ppm,
5:35-55 ppm, 6:174-177 ppm,
7:60-64 ppm, 8:56-59 ppm,

9:17-23 ppm, 10:44-47 ppm

吸収強度比から $m/n = 55:45$ (モル比) と計算された。

実施例 15

p-ビニルフェノール 5.8 g、メタクリル酸-3-トリメトキシシリルプロピル 7.4 g、p-エチルフェノール 30.4 g、フェノール 1.4 g、p-クレゾール 8.1 g、水 6.3 g およびアゾビスイソブチロエトリル 1.0 g (p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー (モル比) = 62:38、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 28.7 重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 4.8 重量%) を、三角フラスコに入れ、110℃油浴中で2時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を1ℓのトルエンに注ぎ、生成した沈殿を100 mlのアセトンに溶かしたのち、1ℓのトルエンに注いだ。得られた沈殿は常温で乾燥してもゲル化して溶媒に不溶となるので、トルエンを含んだ状態でGPCおよび ^{13}C -NMRを測定した。乾燥物

7:66-68 ppm, 8:49-51 ppm,

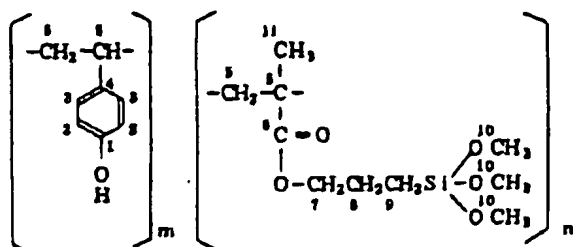
9, 11:18-24 ppm, 10:5-7 ppm

吸収強度比から $m/n = 62:38$ (モル比) と計算された。

実施例 16

p-ビニルフェノール 14.3 g、メタクリル酸メチル 12.8 g、p-エチルフェノール 157.2 g、フェノール 2.7 g、p-クレゾール 12.6 g、水 13.2 g およびアゾビスイソブチロエトリル 2.0 g (p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー (モル比) = 50:50、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 64.1 重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 4.9 重量%) を、三角フラスコに入れ、110℃油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を冷却したのち、撹拌しながら1ℓのトルエンに注ぎ、生成した沈殿を100 mlのアセトンに溶かし、再び500 mlのトルエンに注いだ。得られた沈殿を100℃にて減圧乾燥し、17.4 g (収率 = 66%) の

重合体の収率は79%であつた。また、W-I CP法で測定したシリカ含有量は5.9重量%であつた。GPCによる重量平均分子量は68,000であつた。赤外吸収スペクトルには、3100-3700 cm^{-1} へのOHの吸収、1700-1730 cm^{-1} へのC=Oの吸収、1520および1620 cm^{-1} への芳香族C=Cの吸収、1080 cm^{-1} へのSiOCの吸収、820 cm^{-1} へのp-置換ベンゼン環CHの吸収が見られた。 ^{13}C -NMRスペクトルは次式で示す位置の吸収を示していた。



1:155-158 ppm, 2:114-117 ppm,

3:128-131 ppm, 4:135-139 ppm,

5:38-58 ppm, 6:175-178 ppm,

重合体を得た。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は5,700であつた。また、重合体の ^{13}C -NMRスペクトルの吸収強度比から、p-ビニルフェノール・ユニット/メタクリル酸メチル・ユニット = 55:45 (モル比) と計算された。

実施例 17

p-ビニルフェノール 14.3 g、メタクリル酸メチル 22.3 g、p-エチルフェノール 57.2 g、フェノール 2.7 g、p-クレゾール 12.8 g、水 13.2 g およびアゾビスイソブチロエトリル 1.1 g (p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー (モル比) = 35:65、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合 (対モノマー合計) = 19.8 重量%、水の割合 (対モノマー合計) = 3.6 重量%) を、三角フラスコに入れ、85℃油浴中で3時間撹拌しながら加熱した。反応生成物を冷却したのち、撹拌しながら1ℓのトルエンに注ぎ、生成した沈殿を100 mlのアセトンに溶かし、再び500 mlのトルエンに

注いだ。得られた沈殿を100℃にて減圧乾燥し、25.9g(収率=71%)の重合体を得た。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は30,500であつた。また、重合体の¹³C-NMRスペクトルの吸収強度比から、p-ビニルフェノール・ユニット/メタクリル酸メチル・ユニット=42:88(モル比)と計算された。

実施例18

p-ビニルフェノール14.3g、メタクリル酸メチル8.0g、p-エチルフェノール5.7g、フェノール2.7g、p-クレゾール12.8g、水13.2g、およびアゾビスイソブチロニトリル0.9g(p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー(モル比)=81:19、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合(対モノマー合計)=41.9重量%、水の割合(対モノマー合計)=7.6重量%)を、三角フラスコに入れ、85℃で油浴中で4時間攪拌しながら加熱した。反応生成物を冷却したのち、攪拌しながら1gのトルエンに注ぎ、生成した沈殿を100

mlのアセトンに溶かし、再び500mlのトルエンに注いだ。得られた沈殿を100℃にて減圧乾燥し、8.1g(収率=35%)の重合体を得た。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は7,300であつた。また重合体の¹³C-NMRスペクトルの吸収強度比から、p-ビニルフェノール・ユニット/メタクリル酸メチル・ユニット=81:19(モル比)と計算された。

実施例19

p-ビニルフェノール14.3g、メタクリル酸メチル12.0g、p-エチルフェノール5.7g、フェノール0.3g、p-クレゾール13g、水6.6g、テトラヒドロフラン30gおよびアゾビスイソブチロニトリル1.0g(p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー(モル比)=50:50、不飽和側鎖を有しないフェノール類の割合(対モノマー合計)=2.9重量%、水の割合(対モノマー合計)=2.5重量%)を、三角フラスコに入れ、110℃で油浴中で3時間

攪拌しながら加熱した。反応生成物を冷却したのち、攪拌しながら500mlのトルエンに注ぎ、生成した沈殿を100mlのアセトンに溶かし、再び500mlのトルエンに注いだ。得られた沈殿を100℃にて減圧乾燥し、22.5g(収率=86%)の重合体を得た。この重合体のGPCによる重量平均分子量は38,000であつた。

比較例1

p-ビニルフェノール14.3g、メタクリル酸メチル12.0g、テトラヒドロフラン30gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.5g(p-ビニルフェノール:アクリル系モノマー(モル比)=50:50)を、三角フラスコに入れ、70℃で油浴中で4時間攪拌しながら加熱した。反応生成物を500mlのトルエンに注ぎ、生成した沈殿を100mlのアセトンに溶かし、再び500mlのトルエンに注いだ。得られた沈殿を100℃にて減圧乾燥し、22.3g(収率=86%)の重合体を得た。

この重合体のGPCによる重量平均分子量は

14,700であつた。

特許出願人 丸善石油株式会社

代理人 弁理士 加 藤



THIS PAGE BLANK (USPTO)